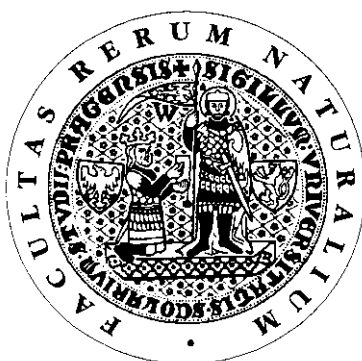


Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Klinická a toxikologická analýza



Ivana Nohavová

Titrační stanovení s termometrickou indikací

The titrimetric determination with thermometric detection

Bakalářská práce

Vedoucí závěrečné práce/Školitel: Prof. RNDr. František Opekar, CSc.

Praha, 2012

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 9.8.2012

Podpis

Poděkování

Především bych ráda poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce Prof. RNDr. Františku Opekarovi, CSc. za cenné rady, připomínky, metodické vedení práce, čas strávený konzultacemi a trpělivost.

Dále chci také poděkovat mé rodině za velkou podporu.

Abstrakt

Jednou z méně obvyklých metod pro objektivní zjišťování konce titrace je termometrická detekce. Změna teploty při reakci analytu s odměrným činidlem je snímána termistorem. Zlom závislosti odezvy na objemu přidaného titračního činidla indikuje dosažení bodu konce titrace. Předmětem práce je vypracování metody pro titrační stanovení kyselin a zásad s touto detekční metodou.

Klíčová slova

Odměrná analýza, acidobazické titrace, termometrická detekce

Abstract

Thermometric detection is one of the less usual methods for the objective titration end-point detection. The temperature change at the reaction between an analyte and a titration reagent is monitored by a thermistor. Break-response to the volume of an added titrant indicates reaching the end point of the titration. Subject of this work is to develop a method for the titrimetric determination of acids and bases with this detection method.

Keywords

Titrimetry, acid base titrations, thermometric detection

Obsah

1. Teoretický úvod.....	8
1.1. Odměrná analýza	8
1.2. Indikační metody	9
1.2.1. Vizuální (subjektivní) metoda indikace.....	9
1.2.1.1. Indikace bez přidání dalších chemických látek	9
1.2.1.2. Indikace za použití chemických látek.....	10
1.2.1.2.1. Acidobazické indikátory.....	10
1.2.1.2.2. Metalochromní indikátory	11
1.2.1.2.3 Oxidačně-redukční indikátory	12
1.2.1.2.4. Srážecí indikátory	13
1.2.2. Instrumentální (objektivní) metoda indikace.....	14
1.2.2.1. Potenciometrická indikace.....	14
1.2.2.2. Ampérometrická indikace	15
1.2.2.3. Konduktometrická indikace.....	16
1.2.2.4. Fotometrická indikace	16
1.2.2.5. Radiometrická indikace	17
1.2.2.6. Termometrická indikace	17
2. Cíl bakalářské práce.....	19
3. Experimentální část	20
3.1. Chemikálie.....	20
3.2. Přístroje.....	20
3.3. Postup práce.....	22
3.3.1. Příprava a standardizace odměrného roztoku HCl	22
3.3.2. Příprava a standardizace roztoku NaOH	23
3.3.3. Statistické zpracování výsledků.....	24
3.4. Postup měření	24
3.4.1. Za použití indikátoru	24
3.4.2. Termometrická detekce	25
4. Výsledky měření.....	26
4.1. Způsob zpracování výsledků	26
4.1.1. Výsledky termometrických titrací	26

4.1.2. Výsledky titrací se subjektivní indikací	32
4.2. Porovnání shodnosti výsledků získaných subjektivní a objektivní metodou (Lordův test)	33
5. Závěr.....	36
6. Seznam použité literatury	37

Použité symboly

c	analytická koncentrace
c_{OR}	přesná koncentrace odměrného roztoku
c^*_{OR}	přibližná (teoretická) koncentrace odměrného roztoku
F	faktor roztoku
Keq	rovnovážná konstanta
K_n	tabelovaný koeficient pro určení intervalu spolehlivosti
k_n	tabelovaný koeficient pro určení směrodatné odchylky
L_{\pm}	interval spolehlivosti
m	hmotnost navážky
M	molární hmotnost
n	počet vyměňovaných elektronů
R	pevný odpor; rozpětí testovaného souboru analytických výsledků
R_f	zpětnovazební odpor
R_i	vstupní odpor
R_k	proměnný odpor
R_t	odpor měrného termistoru
S	směrodatná odchylka
S_r	relativní směrodatná odchylka
U	napájecí napětí
$u_k, u_{0,k}$	tabelované hodnoty Lordova testu
V	objem
x_{max}	největší hodnota souboru analytických výsledků
x_{min}	nejmenší hodnota souboru analytických výsledků
\tilde{x}	medián (střední hodnota)

1. Teoretický úvod

1.1. Odměrná analýza

Odměrná analýza, neboli volumetrická či titrační analýza je kvantitativní analytická metoda. Určuje se jí hmotnostní množství látek, které jsou přítomny ve vodném roztoku zkoumaného vzorku [1].

Princip odměrné analýzy spočívá v tom, že se k danému roztoku analytu postupně přidává roztok činidla, tedy odměrný roztok, jehož koncentraci známe. Roztok činidla reaguje s analytem. Přidává se takové množství činidla, aby bylo právě ekvivalentní k množství analytu v rámci dané reakce. Tímto způsobem se dosáhne bodu ekvivalence [2].

Ze získané spotřeby odměrného roztoku o známé koncentraci a známé stechiometrie reakce lze poté vypočítat množství nebo neznámou koncentraci analyzovaného roztoku. To je tzv. přímá titrace, která se používá u rychlých chemických reakcí mezi analytem a činidlem. U pomalých chemických reakcí lze použít tzv. nepřímou titraci, označovanou též jako zpětná titrace. K roztoku, který stanovujeme, přidáme nadbytek titračního činidla. Množství titračního činidla, které nezreaguje, určíme jiným titračním činidlem. Poté můžeme ze zreagovaného množství činidla vypočítat obsah analytu [3,4,5].

Chemická reakce probíhající v analyzovaném roztoku mezi analytem a činidlem by měla vyhovovat těmto základním podmínkám:

- 1) Reakční rychlost by měla být dostatečně velká. Příliš pomalé chemické reakce se pro odměrnou analýzu nehodí [6].
- 2) Stechiometrie reakce musí být známá. Průběh reakce musí být kvantitativní, tj. rovnovážná konstanta musí mít vysokou hodnotu, $K_{eq} \geq 10^6$. Nesmí docházet k dalším vedlejším reakcím, které by stanovení rušily [3,5,6].
- 3) Musí být umožněna indikace ekvivalenčního bodu [6].

Důležitá je indikace bodu ekvivalence. V bodě ekvivalence jsou reagující složky přítomny právě ve stechiometrických poměrech, které odpovídají příslušné reakci. Určení přesné ekvivalence prakticky není možné. Indikační systém reaguje na vymizení analytu či na nadbytek přidaného činidla. Okamžik, kdy indikační systém zareaguje, závisí na hodnotě detekčního limitu použité metody. Proto je analýza zatížena chybami. Snažíme se teoretické hodnotě ekvivalence, konci titrace, co nejvíce přiblížit, proto je nutno volit takové indikační systémy, které mají co nejnižší detekční limit. Konec titrace určíme buď

vizuálně za použití indikátorů, což je tzv. subjektivní metoda indikace, nebo instrumentálně, tzv. objektivní indikační metoda, kdy použijeme některou z fyzikálně chemických metod [7].

1.2. Indikační metody

1.2.1. Vizuální (subjektivní) metoda indikace

Vizuální metody jsou založeny na sledování viditelných změn titrovaného roztoku, jako jsou změny jeho barvy, fluorescence či vznik sraženiny [8].

Těmto vizuálním změnám podléhají buď přímo reagující látky, tzv. bezindikátorová indikace nebo přidané pomocné látky do titrovaného roztoku, tzv. chemické indikátory [9].

1.2.1.1. Indikace bez přidání dalších chemických látek

Nejznámějším způsobem bezindikátorové indikace je titrace odměrným roztokem manganistanu draselného. Již při jeho nepatrném nadbytku se roztok původně bezbarvý změní na intenzivně fialový.

Mezi další metody, které jsou na podobném principu, patří metoda cerimetrická a jodometrická. Roztok má žluté zbarvení důsledkem přebytečné ceričité soli nebo jodu. V tomto případě je ale slabě žluté zbarvení hůře viditelné pro lidské oko. Tudíž dáváme spíše přednost citlivějším indikacím [9].

Dále lze také zjistit bod ekvivalence bez použití indikátorů při argentometrickém stanovení kyanidů. Přídavkem roztoku stříbrné soli do roztoku kyanidů vzniká bezbarvý rozpustný komplex. Po dosažení bodu ekvivalence se vytvoří kyanid stříbrný, který je nerozpustný a roztok se zakalí. Jedná se o titraci dle Liebige-Denigése [2].

Bez indikátoru lze také provést i srážecí titraci halogenidů. Přidáme-li do roztoku chloridů odměrný roztok dusičnanu stříbrného, vznikne zakalený roztok. Sraženina se usazuje postupně na dno nádoby. Po každém přídavku odměrného roztoku mícháme a čekáme, než se sraženina usadí. Bod ekvivalence je indikován tak, že se dále netvoří sraženina. Tato titrace je časově náročná, ale vykazuje velmi dobré výsledky [9].

1.2.1.2. Indikace za použití chemických látek

Jako chemické indikátory se používají látky citlivě reagující na změny koncentrace iontů v titračních roztocích.

Indikátory lze dělit do několika hledisek podle způsobu použití, charakteru indikátorových změn a titračních reakcí [10].

- **Indikátory podle způsobu použití**

Indikátory podle způsobu použití dělíme na vnější a vnitřní.

Vnější indikátory se používají při titraci silně zbarvených roztoků, kdy nelze určit bod ekvivalence vnitřní indikací. Po každém přidavku titračního činidla odebereme kapku titrovaného roztoku pomocí tyčinky a kapeme na papírek napuštěný indikátorem. V kapce roztoku je dokazována přítomnost stanovované látky nebo nadbytek titračního činidla. Odebíráním roztoku dochází k velmi častým chybám, a proto se tento způsob indikace používá jen výjimečně.

Vnitřní indikátory se přidávají přímo do titrovaného roztoku. Jsou stejného reakčního typu, jako je titrační činidlo a stanovovaná látka [9,10].

- **Indikátory podle charakteru indikátorových změn**

Indikátory podle charakteru indikátorových změn jsou děleny na *indikátory barevné*, které mění své zbarvení v roztoku přímo v bodě ekvivalence, dále na *indikátory adsorpční*, u nichž je před či po dosažení bodu ekvivalence různá adsorbovatelnost na sraženinu a na *indikátory zákalové*, které se vylučují ve formě zákalu po dosažení bodu ekvivalence [10].

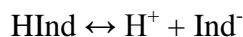
- **Indikátory podle titračních reakcí**

Indikátory podle titračních reakcí se rozlišují indikátory acidobazické, indikátory oxidačně redukční, indikátory metalochromní a indikátory pro srážecí titrace [10].

1.2.1.2.1. Acidobazické indikátory

Acidobazické indikátory jsou to slabé organické kyseliny nebo zásady. Různé zbarvení obou forem téhož indikátoru způsobí změna v jeho struktuře, která je vyvolaná při změně pH roztoku [4,9].

Tyto indikátory jsou charakterizovány protolytickou rovnováhou, kdy se kyselá protonizovaná forma HInd liší zbarvením od zásadité deprotonizované formy Ind^- [4].



Rozsah mezi dvěma hodnotami pH, mezi nimiž nastává barevná změna indikátoru, bývá označována jako barevný přechod indikátoru nebo funkční oblast indikátoru [4].

Acidobazické indikátory lze rozdělit do 3 kategorií:

- **Jednobarevné indikátory**

Pouze jedna forma je barevná, druhá forma je bezbarvá. Mezi jednobarevné acidobazické indikátory řadíme např. *fenolftalein*, který mění své zbarvení z bezbarvé na fialovou. Funkční oblast pH fenolftaleinu se pohybuje v rozmezí 8,0 až 9,8.

- **Dvoubarevné indikátory**

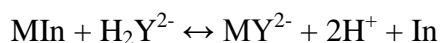
U dvoubarevných indikátorů platí, že obě formy indikátoru jsou barevné. Mezi dvoubarevné indikátory řadíme *methylozanž*. Mění své zbarvení ze žluté na oranžovou a její funkční oblast pH je v rozmezí 3,1- 4,5. Další je opět zásaditý indikátor *methyľčerveně*, která se při nadbytku kyseliny mění ze žluté na červenou. Její funkční oblast pH je 4,4 – 6,3.

- **Smíšené indikátory**

Na směs jsou vybírány indikátory s přibližně stejnou funkční oblastí pH a tak, aby výsledné zbarvení bylo výraznější. Jedná se např. o *směs bromkresolové zeleně a methyľčerveně* [9].

1.2.1.2.2. Metalochromní indikátory

Jsou to organická barviva, která tvoří s kovovými ionty slabé komplexy. Komplex indikátoru s kationtem, který je titrován a volná molekula indikátoru se od sebe liší zbarvením [5,10].



Přidáme-li k titrovanému roztoku metalochromní indikátor, vznikne barevný komplex s iontem kovu. V bodě ekvivalence vzniká ale pevnější komplex kovu a titračního činidla, uvolní se anion indikátoru a dochází ke změně zbarvení [11].

Většina metalochromních indikátorů má také vlastnosti acidobazických indikátorů. Tudíž zbarvení volného indikátoru odpovídá hodnotě pH, při níž bylo titrováno [4].

Nejpoužívanější indikátory:

Eriochromová čern T: (sodná sůl (1-hydroxy-2-naftylazo)-6-nitro-2-nafto-4-sulfonové kyseliny). Chová se jako acidobazický indikátor. Má dva barevné přechody. V roztocích o $\text{pH} < 6$ se barví červeně, od $\text{pH} 6$ do $\text{pH} 11$ modře a nad $\text{pH} 11,5$ žlutooranžově. Mezi $\text{pH} 10$ až 12 dochází k nejostřejšímu barevnému přechodu. V tomto alkalickém prostředí tvoří indikátor s kationty Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} a Hg^{2+} vínově červené komplexy, volný indikátor je modrý.

Murexid: (amonná sůl purpurové kyseliny). Spolu s indikátorem eriochromová čern T se hodí pro stanovení v alkalickém prostředí. Chová se jako dvojbarevný acidobazický indikátor. Roztoky o $\text{pH} < 6$ se barví červenofialově, roztoky o $\text{pH} > 6$ se barví modrofialově. S ionty Ni^{2+} , Co^{2+} a Cu^{2+} tvoří žluté komplexy. S iontem Ca^{2+} tvoří červený komplex [2,4,12].

Pyrokatechinová violet': (pyrokatechinsulfonftalein). Vhodná pro stanovení v kyselém prostředí. V kyselém roztoku má červené, v neutrálním žluté a v alkalickém červenofialové zbarvení. S Bi^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} a Mg^{2+} tvoří v amoniakálním prostředí modrý komplex [2,4].

Xylenolová oranž: (substituovaný *o*-kresolsulfonftalein). V středně kyselém prostředí je citronově žlutá, nad $\text{pH} 6$ červená. Komplexy s Bi^{3+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Th^{4+} a Zr^{4+} jsou opět červené. Tudíž je nutno ji používat pro indikaci v slabě kyselém prostředí [2].

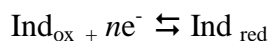
1.2.1.2.3 Oxidačně-redukční indikátory

V určitém rozmezí oxidačně-redukčního potenciálu podléhají indikátory sami redukci nebo oxidaci. Při redoxních titracích zvolíme takový indikátor, aby se bod ekvivalence nacházel uvnitř funkční oblasti nebo alespoň v její nejtěsnější blízkosti [8,9].

Jsou to organické sloučeniny, jejichž redukováná forma je barevně odlišná od oxidované formy. Přejít mezi oběma formami je buď vratný (reverzibilní), kdy jedna forma lehce přechází na druhou a nezáleží na směru titrace či nevratný (ireverzibilní), kdy barevná změna probíhá pouze v jednom směru titrace [13,14].

V praxi je pro titrace výhodnější reverzibilní redoxní indikátor.

Rovnováha mezi oxidovanou a redukovanou formou indikátoru může být znázorněna poloreakcí [8].



Tato rovnováha závisí na hodnotě redoxního potenciálu.

Ireverzibilním indikátorem je např. methylčerven, kterou známe též jako acidobazický indikátor. Její červená forma se v kyselém prostředí při titracích bromičnanem nebo bromem s nadbytečným bromem rozloží na bezbarvý produkt.

Mezi reverzibilní indikátory patří např.:

Feroin: kation tris (1,10-fenanthrolin) železnatý. Oxidací mění své zabarvení z červené na modrou, za vzniku kationtu tris(1,10-fenanthrolin) železitého, neboli feriinu [9].

Difenylamin: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$. Je to bezbarvá, slabá organická zásada. Ve vodě je prakticky nerozpustná. Roztok indikátoru má být bezbarvý. Difenylamin je vhodným redoxním indikátorem při titracích odměrným roztokem dvojchromanu draselného [1].

Dalšími je methylenová modř, erioglaucin, benzidin atd. [9]

Konec titrace můžeme indikovat i pomocí specifických indikátorů, které reagují jen s jednou formou daného redoxního páru. Například tvorba modrofialového zbarvení **škrobového mazu** s jodem. Nebo reakce Fe^{+3} s thiokyanatanem za vzniku červeného komplexu [8,9].

1.2.1.2.4. Srážecí indikátory

Indikátory dělíme dle probíhajícího děje v ekvivalenci do několika typů.

- **Mohrova metoda indikace**

Indikátory tvoří při nadbytku titračního činidla málo rozpustné barevné sloučeniny.

Jako indikátor se používá roztok chromanu draselného K_2CrO_4 , který při titraci bromidů nebo chloridů roztokem AgNO_3 tvoří nejprve bílou nebo nažloutlou sraženinu AgBr nebo AgCl . Jsou totiž méně rozpustné než Ag_2CrO_4 . Teprve po jejich ztitrování tvoří chroman draselný s prvním nadbytkem Ag^+ iontů červenohnědou sraženinu Ag_2CrO_4 . Titrace při této indikaci musí probíhat v prostředí o pH 6 až 10. V kyslejších prostředí by se chroman změnil na dichroman a byl by chybně indikován konec titrace, protože $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ je rozpustnější než Ag_2CrO_4 . V zásaditějším prostředí se odměrný roztok AgNO_3 sráží za vzniku AgOH [4,5,8,9].

- **Volhardova metoda indikace**

Při stanovení Ag^+ odměrným roztokem NH_4SCN nebo při nepřímých stanoveních chloridů se jako indikátor používá síran amonno-železitý $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$. Při stanovení Ag^+ iontů se tvoří nejprve bílá sraženina AgSCN . Po ztitrování Ag^+ se roztok zabarví červeně vzniklým komplexním iontem $[\text{FeSCN}]^{2+}$ s prvními nadbytečnými SCN^- ionty. Tento postup se používá v prostředí, které je okyseleno kyselinou sírovou nebo kyselinou dusičnou. Tudíž nemůže dojít ke srážení hydroxidu železitého. Ten by jinak znemožnil zjištění ekvivalence. Při odměrném stanovení chloridů se ke zkoumanému roztoku halogenidů přidá nadbytečné, ale přesně známé množství AgNO_3 . Nejprve se vysráží AgCl . Poté se nadbytečné Ag^+ ionty zpětně ztitrují odměrným roztokem NH_4SCN nebo KSCN za přítomnosti železité soli jako indikátoru. Do titrovaného roztoku se navíc přidává ještě nitrobenzen. AgCl je totiž více rozpustný než AgSCN a proto musíme zabránit konverzi vysráženého AgCl přebytečnými ionty SCN^- . Nitrobenzen se adsorbuje na povrchu sraženiny AgCl a tím ji inaktivuje [7,9].

- **Fajansova metoda indikace**

Princip indikace bodu ekvivalence spočívá v adsorpci indikátoru na povrch sraženiny. Adsorpční indikátory jsou ve vodě rozpustná organická barviva, slabé kyseliny nebo zásady. Ionty indikátoru, které jsou adsorbovány, jsou deformovány polarizací. Jejich zbarvení v adsorbovaném stavu se tudíž liší od zbarvení iontů indikátoru v roztoku. Jako adsorpční indikátory se používají *fluorescein*, *eosin*, *rhodamin G* nebo *difenylaminová modř* [7,9].

1.2.2. Instrumentální (objektivní) metoda indikace

Sledujeme odezvu přístroje, který reaguje na určitou fyzikální nebo chemickou změnu v titrovaném roztoku. Buď je to elektrodový potenciál, optické vlastnosti, elektrická vodivost, teplota atp. [5]

Výhodou těchto metod je možnost sledování změny koncentrace látek v průběhu celé titrace [10].

1.2.2.1. Potenciometrická indikace

Při potenciometrických titracích se bod ekvivalence zjišťuje měřením potenciálu vhodné indikační elektrody v závislosti na objemu odměrného roztoku přidaného do titrovaného roztoku [5].

V okolí ekvivalenčního bodu se potenciál indikační elektrody mění maximálně. Výsledkem této závislosti je sigmoidní titrační křivka. Konečný bod titrace se zpravidla odečítá v inflexním bodě titrační křivky [5,10].

K měření se používá měrný elektrochemický článek, který je tvořen dvěma elektrodami. Jednou elektrodou srovnávací (referentní) a jednou elektrodou měrnou (indikační), které jsou ponořeny do titrovaného roztoku. Referentní elektrodou bývá nejčastěji elektroda kalomelová nebo argentchloridová. Indikační elektrodu pro různá odměrná stanovení volíme tak, aby její potenciál závisel na změnách v titrovaném roztoku. Protože potenciál obecně závisí dle Nernstovy rovnice na aktivitách, resp. koncentracích iontů v roztoku, můžeme měřené napětí přímo převádět na další požadované veličiny odvozené od koncentrací tj. pH, pM, pX apod. Potenciometrickou indikaci lze použít pro všechny typy titrací [9,15].

Při neutralizační titraci zásady kyselinou nebo naopak dochází ke změně koncentrace H^+ iontů. Tato změna je největší v bodě ekvivalence. Pro zjištění bodu ekvivalence se používá měrná elektroda, jejíž potenciál závisí na koncentraci H^+ iontů. Tedy měrná elektroda, která se používá při měření pH, nejčastěji skleněná. Potenciometricky dokážeme stanovit i směs kyselin, pokud se od sebe dostatečně liší disociačními konstantami. Tudíž křivka má několik inflexních bodů, které odpovídají neutralizaci jednotlivých kyselin [10,16].

Srážecí a komplexotvorné titrace provádíme s různými indikačními elektrodami, např. elektrodami prvního druhu nebo iontově selektivními elektrodami.

U redoxních titrací se používá nejčastěji platinová indikační elektroda. Na jejím povrchu se ustavuje rovnováha mezi redukovanou a oxidovanou formou [10].

1.2.2.2. Ampérometrická indikace

Ke stanovení bodu ekvivalence je užita závislost difúzního proudu na koncentraci depolarizátoru. Tudíž alespoň jedna ze složek, které se účastní reakce při titraci, musí být elektrochemicky aktivní [4,9].

Změny difúzního proudu, který prochází obvodem při určitém vloženém konstantním napětí v závislosti na objemu přidaného činidla, sledujeme pomocí dvou elektrod. Jedné indikační (polarizovatelné) elektrody a druhé srovnávací (nepolarizovatelné) elektrody, které jsou umístěny do titrovaného roztoku.

V praxi se používá především při srážecích, komplexotvorných a oxidačně-redukčních titracích [9].

- **Biampérometrické indikace**

Měří se proud protékající mezi dvěma polarizovatelnými elektrodami, které bývají nejčastěji zhotoveny z platiny, na něž je vloženo konstantní napětí. Elektrody jsou polarizovány vhodným konstantním stejnosměrným napětím 20 až 400 mV. Proud teče elektrodami jedině v případě, že na obou může při vloženém napětí probíhat elektrodová reakce, tj. roztok musí obsahovat obě redoxní formy titračního činidla. Před koncem titrace je v roztoku pouze jedna forma, jedna z elektrod je zpolarizovaná, proud proto nemůže téct. Po dosažení ekvivalence se v roztoku objeví druhá redoxní forma činidla, zpolarizovaná elektroda se depolarizuje a obvodem teče elektrický proud. Vzrůst proudu indikuje konec titrace [2,4].

1.2.2.3. Konduktometrická indikace

Sleduje se závislost vodivosti titrovaného roztoku na objemu přidávaného činidla mezi dvěma vodivostními elektrodami, která se může po dosažení bodu ekvivalence značně změnit. Toho využíváme k určování konce titrace [2].

K měření vodivosti roztoku používáme titrační nádobku, ve které jsou do titrovaného roztoku ponořeny dvě platinové elektrody v konstantní vzdálenosti od sebe. Elektrody se často pokrývají ještě platinovou černí, aby se zvětšil jejich povrch a měří se střídavým proudem, aby se tak zabránilo polarizaci elektrod.

Tato indikace se s výhodou používá pro titrace, při nichž vznikají málo disociované (komplexometrie) nebo málo rozpustné (srážecí titrace) produkty. Vzhledem k velké vodivosti iontů H_3O^+ a OH^- je vhodná rovněž pro acidobazické titrace [4].

Při redoxních reakcích se vodivost roztoku příliš nemění. Tyto reakce navíc probíhají v silně zásaditých nebo kyselých roztocích. Tudíž pro redoxní titrace není tato metoda vhodná [5].

1.2.2.4. Fotometrická indikace

Sleduje se závislost změny absorbance titrovaného roztoku při vhodné vlnové délce na objemu přidaného odměrného roztoku. Při konstantní tloušťce vrstvy měřeného roztoku je

absorbance roztoku přímo úměrná koncentraci složky, která absorbuje záření zvolené vlnové délky. Metoda je zpravidla používána pro titrace s přidaným indikátorem – objektivně se sleduje změna zabarvení roztoku [16].

1.2.2.5. Radiometrická indikace

Radionuklidem můžeme označit buď odměrný roztok, analyzovaný roztok nebo oba roztoky současně. Bod ekvivalence se vyhodnocuje z grafického záznamu závislosti aktivity na objemu přidaného odměrného roztoku.

Tato metoda se používá především u srážecích titracích. Je jí možno použít i pro komplexometrické titrace a redoxní titrace [3].

1.2.2.6. Termometrická indikace

Je jednou z mnoha instrumentálních titračních metod.

Pravděpodobně první rozpoznatelná termometrická titrační metoda byla hlášena na počátku 20. století (Bell a Cowell, 1913) [17].

Reakční entalpie je univerzálním a pravděpodobně nejzákladnějším parametrem chemických reakcí. Každá chemická reakce je doprovázena změnou entalpie (ΔH) projevující se snížením teploty (endotermní reakce) nebo zvýšením teploty (exotermní reakce) [18].

Sleduje se závislost teploty analyzovaného roztoku na objemu přidávaného odměrného roztoku. Titrační činidlo se přidává po malých částech konstantní rychlostí. Výsledkem měření je termometrická titrační křivka. Po přidání ekvivalentního množství odměrného roztoku ke vzorku se už další reakční teplo nemění a teplota zůstává konstantní. Titrační křivka tak v okolí bodu ekvivalence mění svou směrnici, což umožňuje určit koncový bod titrace.

Analyzovaný roztok je proměřován v reakční nádobě tepelně izolované. Je to např. postříbřená skleněná Dewardova baňka, která je dále tepelně izolovaná např. polystyrenem, ocelová nádobka potažená Teflonem nebo polyethylenová nádobka. Pro měření teploty se nejvíce používá perličkový termistor. Jeho výhodou je malá tepelná kapacita, velká citlivost a rychlá odezva. Do roztoku se ponoří čidlo o průměru 0,5 až 1 mm, které je chráněné tenkou vrstvou skla. Zapojí se jako jedna větev do měřicího obvodu, kterým bývá Wheatstoneův můstek. Změnou odporu termistoru, kterou způsobí změna

teploty, se poruší rovnováha v elektrickém obvodu můstku. Napěťový signál lze po zesílení registrovat na registračním voltmetru nebo odečíst na citlivém galvanometru [2,12].

Parametry, které ovlivňují titrační křivku:

- Rozdíl v teplotě mezi analyzovaným vzorkem a odměrným roztokem.
- Změna tepelné kapacity systému, která je způsobena především nárůstem objemu kapaliny v důsledku přidání odměrného roztoku.
- Teplo produkované ze stálého míchání. Lze předpokládat, že část mechanického působení míchadla bude přeměněna na tepelnou energii.
- Zředování roztoku.
- Nedokonale tepelně izolovaná soustava [3,19].

Protože změna entalpie je univerzální charakteristikou chemických reakcí, může být termometrická indikace k určení bodu ekvivalence použita pro mnoho druhů titrací [17].

2. Cíl bakalářské práce

Cílem bakalářské práce je vyzkoušet výše zmíněnou méně obvyklou termometrickou indikaci konce titrace při acidobazickém stanovení hydroxidu sodného titrací kyselinou chlorovodíkovou a porovnat přesnost tohoto způsobu indikace s indikací subjektivní.

3. Experimentální část

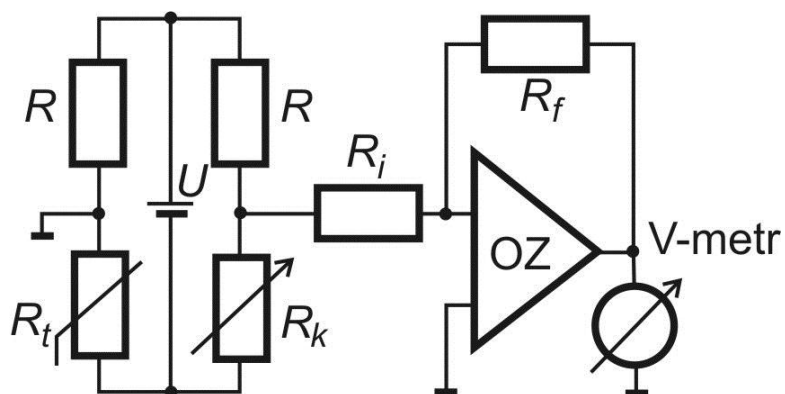
3.1. Chemikálie

Používané roztoky byly připravovány v destilované vodě (pokud není uvedeno jinak) z chemikálií čistoty p.a.

- $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztok hydroxidu sodného byl připraven ze 46% roztoku NaOH $\rho = 1,480 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Penta, ČR)
- $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztok kyseliny chlorovodíkové byl připraven z 35 %, $\rho = 1,180 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, HCL (Lach-Ner, ČR)
- indikátor fenolftalein, $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, roztok v ethanolu
- indikátor methylčerveň, vodný roztok $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ sodné soli
- pevný dihydrát kyseliny šťavelové $(\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Lachema, ČR)
- pevný tetraboritan sodný $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (Lachema, ČR)

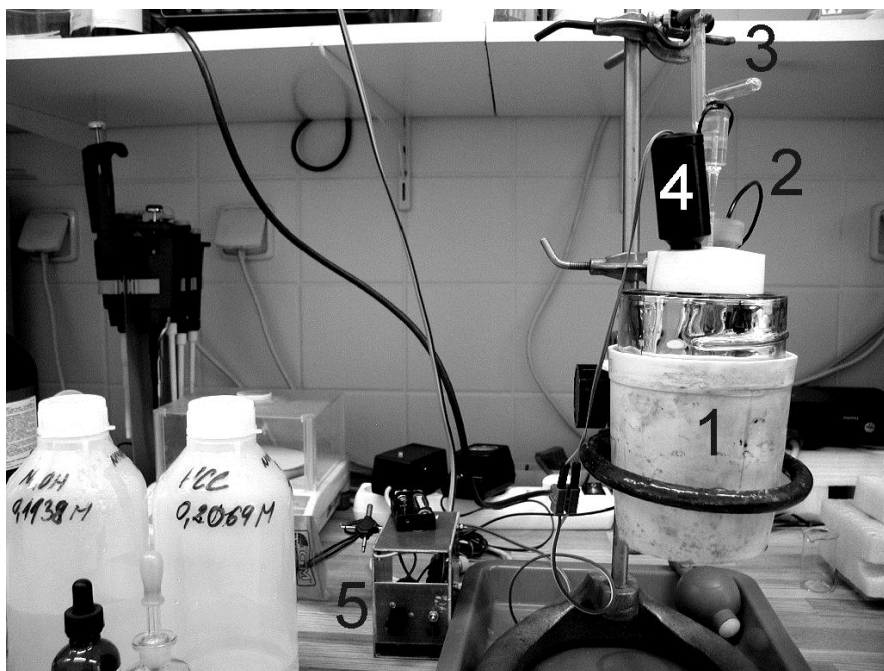
3.2. Přístroje

Schéma indikačního obvodu používaného při termometrické indikaci je na obr. 1. Indikačním prvkem je perličkový termistor R_t umístěný v titrační Dewardově nádobce viz obr. 2, nebo v molitanem tepelně izolované skleněné kádince, obr. 3. Termistor je zapojený v můstku tvořeném dále pevnými odpory R a proměnným odporem R_k . Můstek je napájen napětím U . Při shodnosti hodnot všech odporů je na výstupu měřicího operačního zesilovače OZ nulové napětí. Změna teploty roztoku způsobí rozladění můstku a odpovídající změna signálu na výstupu OZ byla měřena voltmetrem. Odpory R_i a R_f určují zesílení zesilovače a tím i citlivost detekce. Roztok byl míchán vrtulkovým skleněným míchadélkem uváděným do rotace malým elektromotorkem. Odměrný roztok byl přidáván z byrety o objemu 25 ml.



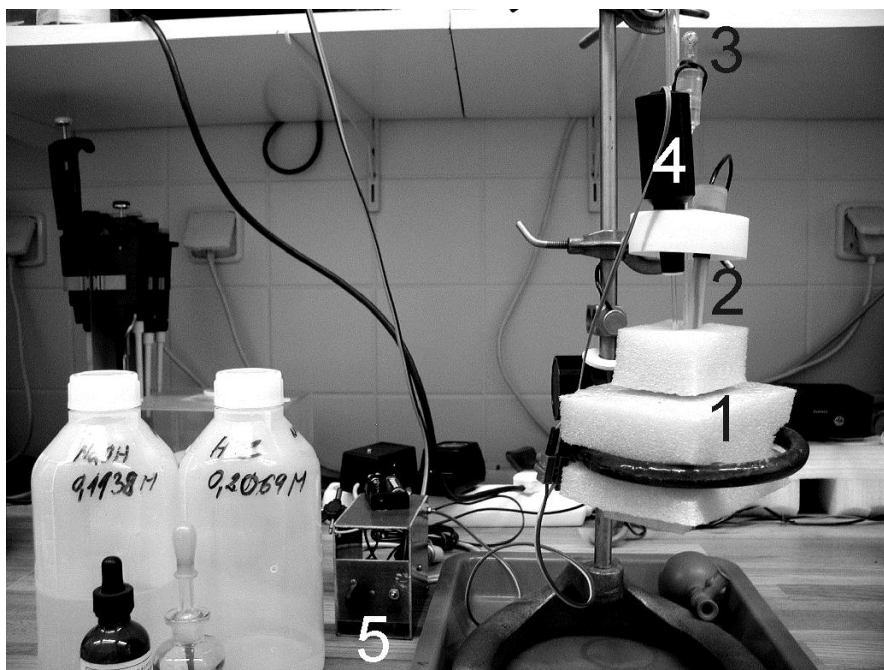
Obr. 1 Schéma indikačního obvodu.

R_t měrný termistor (18 k Ω při laboratorní teplotě), R_k proměnný odpor (0 - 22 k Ω), R pevný odpor (18 k Ω), U napájecí napětí (článek AA, 1,5 V), OZ operační zesilovač (LF 356), R_i vstupní odpor (10 k Ω), R_f zpětnovazební odpor (1M Ω), V-metr (195A Digital Multimeter, Keithley, USA).



Obr. 2 Aparatura pro titrace v Dewardově nádobce

- 1- Dewardova nádobka; 2- přívodní vodič k perličkovému termistoru; 3 - byreta;
- 4 - elektrické míchadlo; 5- elektronika – můstek s operačním zesilovačem.



Obr. 3 Aparatura s molitanem tepelně izolovanou nádobkou

- 1- tepelně izolovaná nádobka molitanem; 2- perličkový termistor; 3 - byreta;
4 - elektrické míchadlo; 5 – elektronika – můstek s operačním zesilovačem.

3.3. Postup práce

3.3.1. Příprava a standardizace odměrného roztoku HCl

Do odměrné baňky o objemu 1000,0 ml bylo odměřeno 18 ml 35 % roztoku HCl a po rysku doplněno destilovanou vodou a důkladně promícháno. Poté byl takto připravený roztok HCl o přibližné koncentraci $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ standardizován na pevný $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($M = 381,48$) pro zjištění přesné koncentrace.

Reakce mezi HCl a boraxem probíhá dle rovnice:



Navážka $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ pro spotřebu 20 ml odměrného roztoku HCl o přibližné koncentraci $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ byla vypočtena dle vztahu:

$$m [\text{g}] = 0,5 \cdot c^*_{\text{OR}} \cdot V_{\text{OR}} \cdot 10^{-3} \cdot M \quad (1)$$

kde c^*_{OR} , V_{OR} a M jsou přibližná (teoretická) koncentrace odměrného roztoku, jeho předpokládaná spotřeba a molekulová hmotnost boraxu. Potřebná navážka je

$$m \text{ [g]} = 0,5 \cdot 0,2 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot 381,48 = 0,7629.$$

Na analytických vahách bylo naváženo 0,7629 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a kvantitativně převedeno do titrační baňky. Následně byla navážka rozpuštěna v asi 50 ml destilované vody a bylo přidáno několik kapek methylčerveně jako indikátor. Tento roztok byl titrován připraveným roztokem HCl.

Přesná koncentrace odměrného roztoku byla vypočítána dle následujícího vztahu:

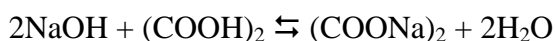
$$c_{OR} \text{ [mol} \cdot \text{l}^{-1}] = 2 \cdot m / (M \cdot V_{OR} \cdot 10^{-3}) \quad (2)$$

Titrační stanovení bylo provedeno 3x, spotřeby na jednotlivá stanovení byly 19,4 ml; 19,2 ml a 19,4 ml. Z titračních dat byla určena přesná koncentrace odměrného roztoku HCl, $c_{OR} = 0,2069 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

3.3.2. Příprava a standardizace roztoku NaOH

Do odměrné baňky o objemu 1000,0 ml bylo odměřeno 6 ml 46% NaOH a po rysku doplněno destilovanou vodou a důkladně promícháno. Poté byl takto připravený roztok NaOH o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ standardizován na primární standard $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 126,07$) pro zjištění přesné koncentrace.

Reakce mezi NaOH a kyselinou šťavelovou probíhá podle rovnice:



Standardizace roztoku NaOH byla provedena obdobným postupem jako při standardizaci kyseliny. Na analytických vahách bylo naváženo dvakrát 0,1260 g a jednou 0,1261 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a kvantitativně převedeno do titračních baněk. Následně byly navážky rozpuštěny v asi 50 ml destilované vody a bylo přidáno několik kapek methyloranže jako indikátor. Tyto roztoky byly nakonec titrovány připraveným roztokem NaOH.

Spotřeby na jednotlivá stanovení byly všechny 17,6 ml. Z titračních dat byla určena přesná koncentrace testovacího roztoku NaOH, $c_{OR} = 0,1136 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Z takto připraveného standardizovaného roztoku $0,1136 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH byl připraven roztok o poloviční koncentraci zředěním. Bylo napipetováno 50,0 ml roztoku $0,1136 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH a doplněno ve 100,0 ml odměrné baňce destilovanou vodou.

3.3.3. Statistické zpracování výsledků

Pro statistické zpracování výsledků byly použity následující vztahy:

Medián \tilde{x} : byl určen po seřazení 5-ti analytických výsledků podle velikosti z prostřední hodnoty (třetí hodnota) .

$$\text{Rozpětí: } R = x_{\max} - x_{\min} \quad (3)$$

$$\text{Interval spolehlivosti: } L_{\pm} = K_n \cdot R \quad (4)$$

$$\text{Směrodatná odchylka: } S = k_n \cdot R \quad (5)$$

$$\text{Relativní směrodatná odchylka: } S_r = S \cdot 100\% / \tilde{x} \quad (6)$$

K_n a k_n jsou tabelované hodnoty pro 5 hodnot analytických výsledků na hladině významnosti 0,95.

Pro porovnání výsledků získaných objektivní a subjektivní metodou byl použit Lordův test:

$$u = \frac{|\tilde{x}_A - \tilde{x}_B|}{R_A + R_B} \quad (7)$$

Hodnota testu u je porovnávána s tabelovanou kritickou hodnotou. Lordův test byl použit i pro porovnání výsledku stanovení s pravou hodnotou. Pro kritickou hodnotu byl použit vztah:

$$u_0 = \frac{\tilde{x} - \mu}{R} \quad (8)$$

kde μ je pravá hodnota, za níž je v tomto případě považována přesná koncentrace analytu stanovená výše uvedenou standardizací.

3.4. Postup měření

3.4.1. Za použití indikátoru

Do titrační baňky bylo odměřeno 10,0 ml $0,1136 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH a přidáno několik kapek fenolftaleinu jako indikátor. Následně byl roztok NaOH titrován odměrným roztokem $0,2069 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl do světle fialového zbarvení. Titrační stanovení bylo provedeno 5x.

Indikátor byl přidán také do titrační baňky s 10,0 ml $0,0568 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH a následně byl titrován $0,2069 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl. Titrační stanovení bylo provedeno opět 5x.

3.4.2. Termometrická detekce

K titraci byla nejprve použita Dewardova nádobka. Do Dewardovy nádoby bylo odměřeno 10,0 ml $0,1136 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH. Pro kontrolu bodu ekvivalence bylo přidáno do roztoku několik kapek fenolftaleinu. Poté byla Dewardova nádobka připevněna do aparatury. Do titrovaného roztoku bylo vloženo míchadlo a ponořen termistor *Rt*. Z připevněné byrety, která směřovala do Dewardovy nádoby bylo přidáváno po 0,5 ml $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl po 30 sekundách do celkové spotřeby 10,0 ml, s výjimkou pokusu č.2, kde intervaly přidavku byly po 15 s. Po každém přidavku odměrného roztoku byl zaznamenán signál. Toto stanovení bylo provedeno 5x.

Při titraci v Dewardově nádobce byly zaznamenány nižší hodnoty obsahu NaOH než byly očekávány. Důvodem byla nedokonalá tepelná izolace titrovaného roztoku – viz dále. Z tohoto důvodu byla provedena změna v přístrojovém vybavení. Pro další měření byla použita vhodná kádinka tepelně izolovaná molitanem.

Do nové kádinky tepelně izolované molitanem bylo odměřeno 10,0 ml $0,1136 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH a přidáno pro kontrolu několik kapek fenolftaleinu. Poté bylo do izolované kádinky vloženo míchadlo a ponořen termistor. Z byrety bylo následně přidáváno po 0,5 ml $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl, s výjimkou pokusu č.5, kdy bylo přidáváno po 1 ml $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl, vždy po 30 sekundách do celkové spotřeby 10 ml. Po každém přidavku kyseliny byl zaznamenán signál. Toto stanovení bylo provedeno 5x.

Měření v nově kádince bylo také 5x provedeno s 10,0 ml $0,0568 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH. Po každém přidavku 0,5 ml roztoku kyseliny do celkové spotřeby 5 ml byl vždy po 30 s zaznamenán signál.

Ze zaznamenaných signálů byly sestrojeny lineární titrační křivky pomocí programu ORIGIN, zjištěny body ekvivalence, vypočítány a statisticky vyhodnoceny koncentrace NaOH.

4. Výsledky měření

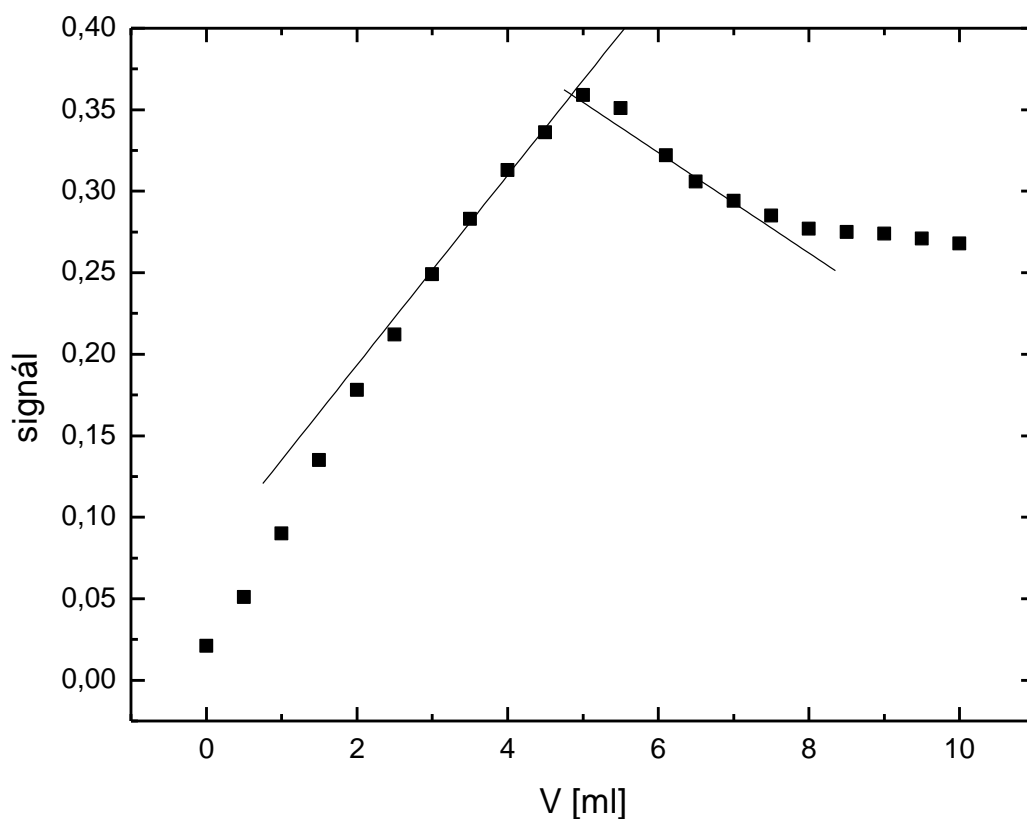
4.1. Způsob zpracování výsledků

Získané výsledky měření byly zpracovány formou tabulek a grafů.

4.1.1. Výsledky termometrických titrací

1) Výsledky stanovení NaOH při termometrické indikaci v Dewardově nádobce

Ilustrační titrační křivka při termometrické indikaci je na obr. 4 a výsledky stanovení NaOH v tabulce 2. Z titrační křivky je vidět, že roztok v Dewardově nádobce není dostatečně tepelně izolován od okolí, protože jeho teplota po dosažení bodu ekvivalence velice rychle klesala. To způsobuje obtíže při určení spotřeby odměrného roztoku a tím i chyby stanovení. Z tohoto důvodu byla další měření prováděna v kádince izolované vrstvou molitanu.



Obr. 4 Titrační křivka při titraci roztoku $0,1136 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hydroxidu sodného odměrným roztokem $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové s termometrickou indikací v Dewardově nádobce.

Tabulka 1 Experimentální výsledky opakované titrace 10,0 ml roztoku 0,1136 mol·l⁻¹ NaOH roztokem 0,2069 mol·l⁻¹ HCl v Dewardově nádobce.

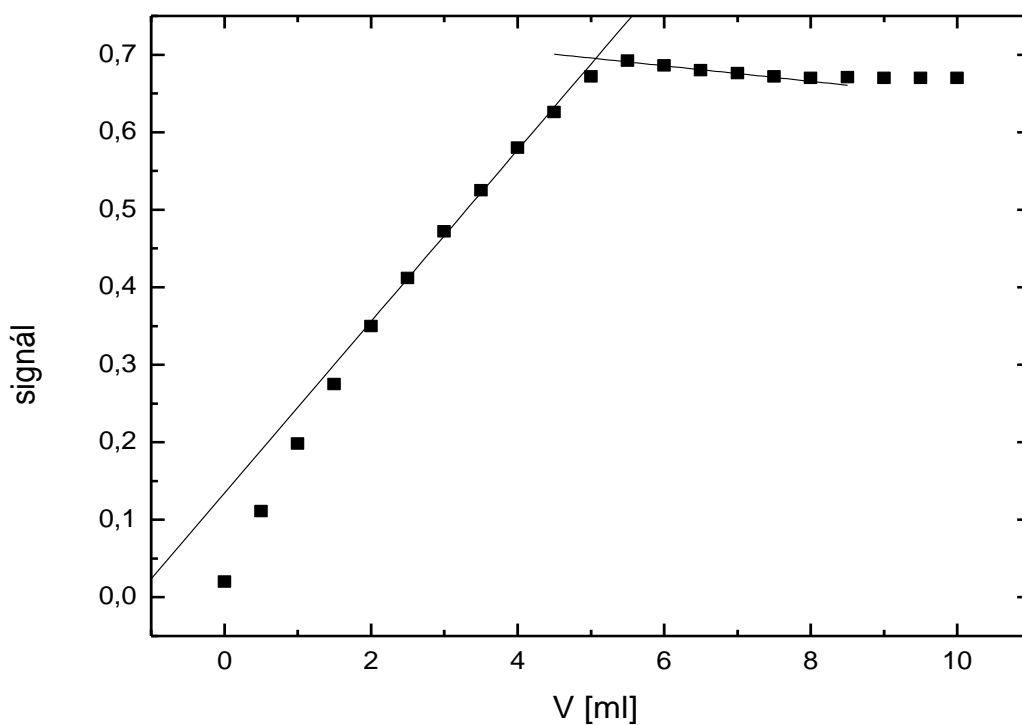
Titrace č.	Spotřeba odměrného roztoku, ml	Nalezená koncentrace, mol·l ⁻¹
1	4,36	0,090
2	4,72	0,098
3	4,84	0,100
4	4,85	0,100
5	4,89	0,101

Tabulka 2 Vyhodnocení titrace 10,0 ml roztoku 0,1136 mol·l⁻¹ NaOH roztokem 0,2069 mol·l⁻¹ HCl v Dewardově nádobce.

Teoretická spotřeba, ml	5,49
Experimentální spotřeba, ml	4,84 ± 0,27
Stanovená koncentrace NaOH, mol·l ⁻¹	0,100 ± 0,006
Relativní směrodatná odchylka (stanovené koncentrace), %	5,00
Rozdíl od teoretické koncentrace, %	11,97

2) Výsledky stanovení NaOH při termometrické indikaci v kádince izolované molitanem

Ilustrační titrační křivka je na obr. 5, výsledky titrace v tabulce 4. Je vidět, že dokonalejší tepelná izolace se projevila v lepším průběhu titrační křivky a tím i ve správnějších výsledcích titrace.



Obr. 5 Titrační křivka při titraci roztoku $0,1136 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hydroxidu sodného odměrným roztokem $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové s termometrickou indikací v kádince izolované molitanem.

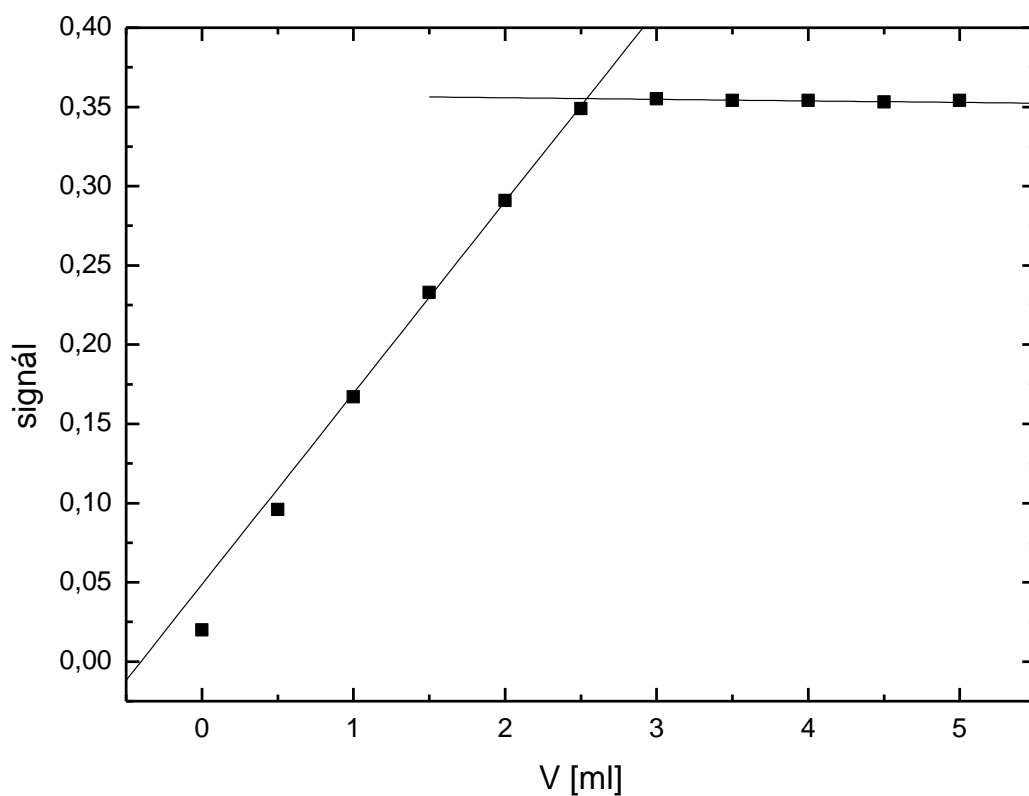
Tabulka 3 Experimentální výsledky opakované titrace 10,0 ml roztoku $0,1136 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH roztokem $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl v kádince izolované molitanem.

Titrace č.	Spotřeba odměrného roztoku, ml	Nalezená koncentrace, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
1	4,95	0,102
2	5,05	0,104
3	5,07	0,105
4	5,24	0,108
5	5,47	0,113

Tabulka 4 Vyhodnocení titrace 10,0 ml roztoku $0,1136 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH roztokem $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl v kádince izolované molitanem.

Teoretická spotřeba, ml	5,49
Experimentální spotřeba, ml	$5,07 \pm 0,27$
Stanovená koncentrace NaOH, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$0,105 \pm 0,006$
Relativní směrodatná odchylka (stanovené koncentrace), %	4,76
Rozdíl od teoretické koncentrace, %	7,57

Na obr. 6 je znázorněna titrační křivka a v tabulce 6 jsou uvedeny výsledky titrace roztoku NaOH o poloviční koncentraci. Ve srovnání s předchozím experimentem je vidět, že při nižší koncentraci analytu jsou v průběhu titrace menší teplotní změny, což vede k lepšímu průběhu titrační křivky a lepší přesnosti stanovení. Správnost stanovení však ovlivněna příliš není.



Obr. 6 Titrační křivka při titraci $0,0568 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hydroxidu sodného odměrným roztokem $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové s termometrickou indikací v kádince izolované molitanem.

Tabulka 5 Experimentální výsledky opakované titrace 10,0 ml roztoku $0,0568 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH roztokem $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl v kádince izolované molitanem.

Titrace č.	Spotřeba odměrného roztoku, ml	Nalezená koncentrace, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
1	2,45	0,051
2	2,48	0,051
3	2,52	0,052
4	2,53	0,052
5	2,54	0,053

Tabulka 6 Vyhodnocení titrace 10,0 ml roztoku $0,0568 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH roztokem $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl v kádince izolované molitanem.

Teoretická spotřeba, ml	2,75
Experimentální spotřeba, ml	$2,52 \pm 0,05$
Stanovená koncentrace NaOH, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$0,052 \pm 0,001$
Relativní směrodatná odchylka (stanovené koncentrace), %	1,92
Rozdíl od teoretické koncentrace, %	8,45

4.1.2. Výsledky titrací se subjektivní indikací

Pro porovnání byly stejné titrace provedeny standardní titrací se subjektivní indikací. Experimentální data a zpracované výsledky jsou v tabulkách 7 až 10.

1) Titrace $0,1136 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku NaOH odměrným roztokem $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl

Tabulka 7 Experimentální výsledky opakované titrace 10,0 ml roztoku $0,1136 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH roztokem $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl .

Titrace č.	Spotřeba odměrného roztoku, ml	Nalezená koncentrace, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
1	5,40	0,112
2	5,40	0,112
3	5,40	0,112
4	5,50	0,114
5	5,60	0,116

Tabulka 8 Vyhodnocení titrace 10,0 ml roztoku $0,1136 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH roztokem $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl .

Teoretická spotřeba, ml	5,49
Experimentální spotřeba, ml	$5,40 \pm 0,2$
Stanovená koncentrace NaOH, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$0,112 \pm 0,002$
Relativní směrodatná odchylka (stanovené koncentrace), %	1,79
Rozdíl od teoretické koncentrace, %	1,41

2) Titrace $0,0568 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku NaOH odměrným roztokem $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl

Tabulka 9 Experimentální výsledky opakované titrace 10,0 ml roztoku $0,0568 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH roztokem $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl.

Titrace č.	Spotřeba odměrného roztoku, ml	Nalezená koncentrace, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
1	2,70	0,056
2	2,70	0,056
3	2,70	0,056
4	2,75	0,057
5	2,80	0,058

Tabulka 10 Vyhodnocení titrace 10,0 ml roztoku $0,0568 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH roztokem $0,2069 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl.

Teoretická spotřeba, ml	2,75
Experimentální spotřeba, ml	$2,70 \pm 0,05$
Stanovená koncentrace NaOH, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$0,056 \pm 0,001$
Relativní směrodatná odchylka (stanovené koncentrace), %	1,79
Rozdíl od teoretické koncentrace, %	1,41

4.2. Porovnání shodnosti výsledků získaných subjektivní a objektivní metodou (Lordův test)

1) Porovnání shodnosti dvou souborů analytických výsledků

Data pro porovnání shodnosti výsledků získaných termometrickou a subjektivní indikací jsou shromážděna v tabulce 11.

Tabulka 11 Experimentální výsledky 5x opakovaných titrací s termometrickou a subjektivní indikací.

Typ indikace	Koncentrace NaOH, mol·l ⁻¹	Medián, mol·l ⁻¹	Rozpětí
Termometrická, Dewardova nádobka	0,1136	0,100	0,011
	0,0568	-	-
Termometrická, molitanem izolovaná nádobka	0,1136	0,105	0,011
	0,0568	0,052	0,002
Subjektivní	0,1136	0,112	0,004
	0,0568	0,056	0,002

Tabulka 12 Hodnoty koeficientu u Lordova testu. Tabelovaná hodnota kritického koeficientu pro 5 analytických výsledků $u_k = 0,306$.

Srovnávané titrace	u_k
Termometrická titrace v Dewardově nádobce s titrací subjektivní (0,1136 mol·l ⁻¹ NaOH)	0,800
Termometrická titrace v nádobce izolované molitanem s titrací subjektivní (0,1136 mol·l ⁻¹ NaOH)	0,460
Termometrická titrace v nádobce izolované molitanem s titrací subjektivní (0,0568 mol·l ⁻¹ NaOH)	1,000
Srovnání termometrických titrací v Dewardově nádobce a v nádobce izolované molitanem (0,1136 mol·l ⁻¹ NaOH)	0,227

2) Porovnání shodnosti souboru analytických výsledků s pravou hodnotou

Data pro porovnání shodnosti výsledků získaných termometrickou a subjektivní indikací s pravou hodnotou jsou shromážděna v tabulce 11.

Tabulka 13 Hodnoty koeficientu u_0 Lordova testu. Tabelovaná hodnota kritického koeficientu pro 5 analytických výsledků $u_{0,k} = 0,507$.

Srovnávané titrace	$u_{0,k}$
Termometrická titrace v Dewardově nádobce s pravou hodnotou ($0,1136 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH)	1,236
Termometrická titrace v nádobce izolované molitanem s pravou hodnotou ($0,1136 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH)	0,782
Termometrická titrace v nádobce izolované molitanem s pravou hodnotou ($0,0568 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH)	2,400
Titrace subjektivní s pravou hodnotou ($0,1136 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH)	0,400
Titrace subjektivní s pravou hodnotou ($0,0568 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH)	0,400

5. Závěr

Byly provedeny termometrické titrace lišící se použitím Dewardovy nádoby a nádoby izolované molitanem, a dále titrace s použitím indikátoru (subjektivní metoda).

Náročnost termometrické analýzy ve srovnání se subjektivní metodou je značná, nejen na přístrojové vybavení, ale i na dobu analýzy. Zásadním problémem je způsob zajištění tepelné izolace titrační nádoby. Ze změřených titračních křivek je patrné, že znatelně lepší průběh titrace a tím i správnější výsledky titrace jsou za použití kádinky tepelně izolované molitanem než za použití Dewardovy nádoby. Menší teplotní změny v nádobce a tím i lepší přesnost stanovení jsou při titraci roztoku NaOH o poloviční koncentraci.

Ze zpracování výsledků a z jejich statistického vyhodnocení plyne, že obě termometrické titrace nevykazují srovnatelné výsledky s titrací subjektivní. Ve všech testovaných případech jsou výsledky termometrické a subjektivní titrace statisticky odlišné, ve všech je hodnota koeficientu u Lordova testu vyšší než hodnota kritická. Pouze výsledky získané oběma termometrickými titracemi, tj. v Dewardově nádobce a v nádobce izolované molitanem, nejsou statisticky rozdílné.

Termometrické titrace však v obou případech nevykazují statisticky správné výsledky, hodnoty koeficientu $u_{0,k}$ Lordova testu jsou vždy vyšší než hodnota kritická. Experimentální hodnota koncentrace je však statisticky shodná s pravou hodnotou při subjektivní titraci.

Rozdílné výsledky termometrických titrací od pravé hodnoty mohly být způsobeny rozdílnou teplotou analyzovaného roztoku a odměrného roztoku, nedokonalá tepelná izolace titrovaného roztoku nebo zředěním roztoku NaOH.

Pro správnější stanovení bodu ekvivalence je lepší titrace za použití indikátoru (subjektivní metoda) než termometrická indikace bodu ekvivalence (objektivní metoda) v tak jednoduchém uspořádání, které bylo použito k experimentům v této práci.

6. Seznam použité literatury

- [1] Veselý M.–Željazková O., Analytická chemie odměrná pro průmyslové školy chemické, SNTL, Praha 1955.
- [2] Zýka J. a kolektiv, Analytická příručka díl I, čtvrté, upravené vydání, SNTL/ALFA, Praha 1988.
- [3] Garaj J., Bustin D., Hladký Z., Analytická chémie, SNTL/ALFA, Praha 1987.
- [4] Berka A., Bílý J., Analytická chemie pro posluchače učitelských kombinací s chemií, Univerzita Karlova, vydavatelství Karolinum, Praha 1993.
- [5] Opekar F., Jelínek I., Rychlovský P., Plzák Z., Základní analytická chemie, Univerzita Karlova v Praze, nakladatelství Karolinum, Praha 2002.
- [6] Tomíček O., Kvantitativní analýsa, III. rozšířené a přepracované vydání, Státní zdravotnické nakladatelství, Praha 1954.
- [7] Berka A., Feltl L., Němec I., Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie, SNTL/ALFA, Praha 1985.
- [8] Šůcha L., Kotrlý S., Teoretické základy analytické chemie, SNTL/ALFA, Praha 1971.
- [9] Volka K. a kolektiv, Analytická chemie II, VŠCHT Praha 1997.
- [10] Doležal J., Hofmann V., Pavelka V. Vladimír, Simon V. Trtílek J., Analytická chemie pro pedagogické fakulty, Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1966.
- [11] Kolský V., Analytická chemie II., 1. vydání, Pedagogická fakulta v Ústí n. L., Ústí n. L. 1981.
- [12] Čakrt M., Krupčík J., Mocák J., Polonský J., Síleš B., Praktikum z analytickej chemie, ALFA-vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatury, Bratislava 1989.
- [13] Čerňák J., Polanský J., Prehľad analytickej chémie, Nakladateľstvo Alfa, Bratislava 1970.
- [14] Holzbecher Z., Churáček J. a kol., Analytická chemie, SNTL/Alfa, Praha 1987.
- [15] <http://meloun.upce.cz/docs/analchem1/skripta.pdf> [20.8.2012].
- [16] Voříšek J. a kolektiv, Analytická chemie, Státní zemědělské nakladatelství, Praha 1965.
- [17] <http://encyclopedia.thefreedictionary.com/thermometric+titration> [20.8.2012].
- [18] http://www.metrohm.cz/products/Titrace/Titrotherm_titrace [20.8.2012].
- [19] <http://www.multitrator.com/Thermometrictheory.htm> [20.8.2012].